

SHAPE MEMORY RESIN

Patent number: JP2240135
Publication date: 1990-09-25
Inventor: MATSUKI TOMIJI; KUWATA JOSHIN
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- International: C08G63/672
- european:
Application number: JP19890063239 19890314
Priority number(s): JP19890063239 19890314

Report a data error here

Abstract of JP2240135

PURPOSE: To provide a shape memory resin having an excellent shape memory property and can develop its property when it is heated or is brought into contact with water by using a block copolymer comprising a specified high-melting crystalline segment and a specified low-melting segment.

CONSTITUTION: A polyester/polyester block copolymer comprising a high-melting crystalline segment (A) based on polybutylene terephthalate and a low-melting segment (B) based on polyethylene glycol, wherein the amount of component (B) is 60-95wt.% based on the block copolymer is produced by appropriately selecting the amount of component B, the number-average MW of the polyethylene glycol, etc., so that the obtained copolymer may have a transmittance $\geq 15\%$ in a molten state and a heat of fusion of a melting peak appearing in a temperature range of 0-65 deg.C in differential scanning calorimetry $\geq 0.5\text{cal/g}$. This copolymer is used as a shape memory resin.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平2-240135

⑤ Int.Cl.⁵

C 08 G 63/672

識別記号

NNH

庁内整理番号

6904-4J

④ 公開 平成2年(1990)9月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 形状記憶性樹脂

⑦ 特 願 平1-63239

⑧ 出 願 平1(1989)3月14日

⑨ 発 明 者 松 木 富 二 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内

⑩ 発 明 者 桑 田 浄 伸 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内

⑪ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

形状記憶性樹脂

2. 特許請求の範囲

ポリブチレンテレフタレートを主成分とする高融点結晶性セグメントとポリエチレングリコールを主成分とする低融点セグメントで構成されるポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体であって、該低融点セグメントの共重合量が該ブロック共重合体に対し60重量%~95重量%であり、かつ熔融状態での光線透過率が15%以上、示差走査熱量計において0℃~65℃の温度域で発現する融解ピークの融解熱が0.5 cal/g以上であることを特徴とする形状記憶性樹脂。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は形状記憶性樹脂、特に熔融成形可能な熱可塑性ポリエステル系の新規形状記憶性樹脂に関するものである。

〔従来の技術〕

形状記憶とは材料が元(成形時)の形状を記憶しており、低温あるいは高温下で変型しても加熱することにより元の形状に戻る現象のことである。

近年、ポリノルボルネン、トランスポリイソブレン等の上記現象を有する形状記憶樹脂がいくつか発表されている(特開昭59-53528号公報、同62-86025号公報)。これらは、従来の形状記憶合金に比べて安価であり、その特異的な特性を利用してエレクトロニクス、メディカル、自動車関連部品、建築分野等から注目されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記の形状記憶樹脂は形状記憶性を発現させるために、著しく高重合度のものとしたり、あるいは架橋を行う等の必要があった。それ故、熔融粘度が著しく高くなり、高温、高压の成形条件が必要であり、特に射出成形性が低かったり、あるいはリサイクル使用が困難であったりと樹脂の成形性に関しては必ずしも満足な状況とは言えなかった。

本発明は上記従来技術の問題点を解消し、優れた形状記憶性を有すると共に、熔融成形が容易な成形用樹脂の開発を課題とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の上記課題は、ポリブチレンテレフタレート（以下、PBT という）を主成分とする高融点結晶性セグメントとポリエチレングリコール（以下、PEG という）を主成分とする低融点セグメントで構成されるポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体であって、該低融点セグメントの共重合量が該ブロック共重合体に対し60重量%～95重量%であり、かつ熔融状態での光線透過率（以下、単に光線透過率という）が15%以上、示差走査熱量計において0℃～65℃の温度域で発現する融解ピークの融解熱（以下、単に融解熱という）が0.5 cal / g 以上であることを特徴とする形状記憶性樹脂によって解決することができる。

まず、本発明の形状記憶性樹脂について説明する。

これら2種以上の混合物としても使用できる。

また1,4-ブタンジオール以外のグリコールには、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、などの炭素数2～12の脂肪族ジオールおよび脂環族ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等が例示でき、単独またはこれらの混合物としての使用が可能である。

一方、低融点セグメントとしてはPEGを主体とするが、樹脂の改質などを目的にし、そのPEGに対し20重量%以内でポリテトラメチレングリコール等の他のポリアルキレングリコールを用いることができる。

上記の高融点結晶性セグメントと低融点セグメントの共重合比率は、低融点セグメントを全共重合体に対し60重量%～95重量%、好ましくは65重量%～90重量%の範囲内とする必要がある。低融点セグメント量が60重量%未満では、低温から高温に加熱した時の形状の回復力が劣る

すなわち、本発明の形状記憶性樹脂において、高融点結晶性セグメントとしては、テレフタル酸またはその低級アルキルエステルと、1,4-ブタンジオールとから誘導されるポリブチレンテレフタレートを用い、必要に応じて他のジカルボン酸およびグリコールを共重合させることができるが、好ましい高融点結晶性セグメントはPBT単位が70モル%以上のものである。

ここで用いるテレフタル酸またはその低級アルキルエステル以外のジカルボン酸には、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、さらに、コハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸および1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが例示できる。そして、これらのジカルボン酸のエステル形成性誘導体である低級アルキルエステル等も好ましく用いられ、こ

のため、形状記憶性樹脂としての十分な性能が得られない。また、95重量%を越えると得られる樹脂の強度・伸度等の機械特性や高温に加熱した時の弾性率が低くなり過ぎて、実用樹脂としては不適当であり、さらに水分と接触したときの特性劣化が著しくなる。

また本発明樹脂においては、光線透過率が15%以上を示さないと形状記憶性が発現せず、若干発現するとしても、強度、伸度等の機械特性が低い樹脂となり実用に供し得ない。すなわち、光線透過率は高融点結晶性セグメントと低融点セグメントの相溶性の指標であって、光線透過率が15%未満の場合、両セグメントのマクロ相分離によって形状記憶性が発現しないものと推定される。このため良好な形状記憶性を得るための光線透過率は15%以上、好ましくは25%以上が必要となるのである。

更に本発明樹脂は、融解熱が0.5 cal / g、好ましくは2 cal / g 以上を示さないと、形状記憶性が発現しない。すなわち、高融点結晶性セグ

メントと低融点セグメントのブロック共重合体は融解熱が0.5 cal/gに満たないと、単なるエラストマもしくはソフトポリマに過ぎず、形状記憶性を持たないか、持ったとしても極めて不十分なものとなり、高温時において付与した成形体と異なる形状を温度を下げた時に保持する能力が極めて低くなる。

本発明樹脂の光線透過率および融解熱は次のように測定される。

光線透過率(%) :

ポリマから切出した約1mm厚みのサンプルをメトラ社製ホットステージFP-52にセットし、スライドガラスの厚み(0.8mm)まで熔融プレスした後、240℃で3分間熔融した状態で、日本科学エンジニアリング社製フォトセルを装着した50倍率の光学顕微鏡(日本光学社製)を用いて光線透過率(%)を測定する。

なお、基準測定値としてスライドガラスの光線透過率を100%として、光源変動などの外因を補正する。

合する方法がある。さらには、予めPBTを作っておき、それにPEGを添加してエステル交換反応させる方法などがある。

この際、上記ブロック共重合体の光線透過率および融解熱を所定範囲とするための好例としては、低融点セグメントの共重合比率やPEGの数平均分子量を適切に選定することである。

すなわち、光線透過率については次の点に留意する必要がある。PEG鎖長が長い程、高融点結晶性セグメント(PBTが主成分)との相溶性が低下し、PEG数平均分子量が大きいときにはPEG共重合量が多い領域しか相溶化しない。従って、光線透過率を本発明の範囲とするためにはPEGの数平均分子量と共重合量とは、

$$\text{PEGの数平均分子量} - 200 [\text{PEG共重合量}] \leq -4000$$

但し、PEG共重合量は重量%

を満足させることが好ましい。さらに好ましくはPEGの数平均分子量-200[PEG共重合量] ≤ -6000である。

融解熱(cal/g) ;

デュボン社製熱分析システム1091に従い、0℃~65℃の温度域で発現する融解ピークの融解熱を測定する。

次に、本発明樹脂の製法例について説明する。

すなわち、本発明の形状記憶性樹脂は、PBTを主体とする高融点結晶性セグメントとPEGを主体とする低融点セグメントとのブロック共重合体において、低融点セグメントの共重合比率、光線透過率および融解熱を特定範囲とする以外は、該ブロック共重合体の製法として従来公知の方法が採用される。

例えば、テレフタル酸の低級アルキルエステル、過剰量の1,4-ブタンジオール、およびPEGを触媒の存在下に加熱してエステル交換反応し、得られる生成物を重縮合する方法がある。またテレフタル酸、過剰量の1,4-ブタンジオール、およびPEGを触媒の存在下に加熱してエステル化反応し、次に重縮合する方法、あるいは上記の反応において、PEGを重縮合反応開始直前に添加し、重縮

また融解熱を本発明の範囲とするためには、PEG鎖が結晶化するのに必要な鎖長および共重合量を確保する必要がある。例えば、PEGの数平均分子量が小さいときは低融点セグメント中のPEG成分を多目とするため、

$$\text{PEGの数平均分子量} + 25 [\text{PEG共重合量}] \geq 3300$$

但し、PEG共重合量は重量%

を満足させることが好ましい。さらに好ましくは

$$\text{PEGの数平均分子量} + 25 [\text{PEG共重合量}] \geq 3500$$

である。

また、上記テレフタル酸成分や1,4-ブタンジオール成分の一部として、他のジカルボン酸とその低級アルキルエステル、およびグリコール、あるいは他のポリアルキレングリコールとして前述した、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、およびこれらの低級アルキルエステル、炭素数2~12の脂肪族ジオール、脂環族ジオール、ビスフェノールAのエチレンオ

キサイド付加物、あるいはポリテトラメチレングリコールのみならず、ポリカルボン酸や多官能ヒドロキシ化合物、オキシ酸などを共重合させることができる。特に、多官能成分は高粘度化成分として有効に作用し、その際の共重合量は3モル%以下が好ましい。かかる多官能成分には、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、グリセリン、ペンタエリスリトールおよびこれらのエステル、酸無水物などを挙げることができる。

さらに上記エステル交換反応またはエステル化反応と重縮合反応においては、好ましい触媒例としてチタン化合物、特にテトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネートなどの如きテトラアルキルチタネート、シュウ酸チタンカリの如きシュウ酸チタン金属塩等が挙げられる。

さらにまた好ましい他の触媒例としては、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、モノブチルスズオキシドの如き有機スズ化合物、

と各種ヒンダードフェノール類、N,N'-ビス(β-ナフチル)-p-フェニレンジアミンや4,4'-ビス(4-α, α'-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンの如き芳香族アミン類、ジラウリルチオジピロピオネート等の如きイオウ化合物やリン化合物、アルカリ土類金属酸化物などを挙げることができる。また耐光安定剤としては置換ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール類や、ビス(2,2,6,6,-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケートや4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6,-テトラメチルピペリジンなどのピペリジン化合物を挙げることができる。

また該ブロック共重合体には耐加水分解改良剤、着色剤(顔料、染料)、帯電防止剤、導電剤、難燃剤、補強剤、充填材、滑剤、離型剤、核剤、可塑剤、接着助剤、粘着剤などを任意に含有せしめることもできる。

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

本例中の「部」および「%」は、「重量部」お

その他鉛、マグネシウム、リチウム、マンガン等金属の弱酸塩等が挙げられる。

上記のエステル交換反応またはエステル化反応は、約150~260℃の温度で常圧あるいは若干の減圧下で行なわれ、その後引き続き行なう重縮合反応は、減圧下約200~300℃の温度で行なうのが一般的である。さらに必要に応じて固相重合を組合せて目的の該共重合体とすることもできる。

上記ブロック共重合体には、その重合時もしくは重合後成形前において、酸化防止剤、熱分解防止剤、紫外線吸収剤などの耐熱耐光性の安定剤を含有させることができる。この耐熱安定剤としては、例えば、4,4'-ビス(2,6-ジ第3ブチルフェノール)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸アミド)な

および「重量%」である。

実施例1

理論計算上、PBT/PEGポリマ組成が35/65%になるようにテレフタル酸ジメチル34.9部、数平均分子量3000のPEG62.3部および1,4-ブタンジオール24.3部(テレフタル酸ジメチルに対し、1.5モル倍)を触媒のテトラブチルチタネート0.15部とともに精留塔、攪拌機を備えた反応缶に仕込み、約210℃で2時間加熱して理論メタノール量の95%のメタノールを系外に留去させた。この反応生成物を重合缶に移行した後、“イルガノックス”1010 0.2部を添加し、系内を245℃に昇温すると共に、60分かけて常圧から約0.2mmHgの減圧とし、その条件下で4時間重縮合を行ったところ透明な粘稠ポリマが得られた。約3mm中のガットとして重合缶から吐出し、エアブローの空気冷却した後、カッティングしチップ化した。得られたポリマの特性値を表1に示す。

次に、上記ポリマの形状記憶性を検証するため、

該ポリマを200℃において、長さ10cm、直径2mmの直線ガット状に熔融成形した。このものを約80℃の熱風中で変形させた後、そのまま室温にて放冷した。ガットを変形した状態で室温下数日間以上放置し、このガットを再び80℃の熱風中に置いたところ、本実施例によるポリマは瞬時に成形時の形状に復帰することを確認し、優れた形状記憶性を有することが検証できた。

実施例2

理論計算上、PBT/PEGポリマ組成が20/80%になるように、テレフタル酸17.0部、1,4-ブタンジオール14.7部（テレフタル酸に対し1.6モル倍）を触媒のテトラブチルチタネート0.08部、モノブチル錫オキサイド0.06部とともに精留塔、攪拌機を有する反応缶に仕込み、160℃～約230℃まで徐々に昇温しながらエステル化反応せしめ、生成する水、テトラヒドロフランを系外に留去しつつエステル化反応を4時間行ない、反応を完結させた。次に数平均分子量7000のPEG78.5部を予め仕込み、

昇温してある重合缶へ該エステル反応生成物を移行した後、テトラブチルチタネート0.10部、“イルガノックス”1010 0.20部を添加し、系内を245℃に昇温すると共に、50分かけて常圧から約0.2mmHgまで減圧にし、その条件下で4時間重縮合したところほぼ透明な粘稠ポリマが得られ、実施例1と同様にチップ化した。

得られたポリマの特性値を表1に示す。

次に、上記ポリマの形状記憶性を実施例1と同様に検証したところ、本実施例によるポリマも瞬時に成形時の形状に復帰し、充分な形状記憶性を有することが確認できた。

実施例3、比較例1～4

理論計算上、PBT/PEG（数平均分子量10000）のポリマ組成を10/90%になるように原料を仕込んだ以外は、実施例2と同様に行ない表1の特性を持ったポリマを得た。また、比較例として、PEGの数平均分子量あるいはPBT/PEGのポリマ組成を変えて、実施例2と同様にしてポリマを得た。これらの特性値を表1

にまとめる。

次に、上記ポリマの形状記憶性を実施例1と同様に検証したところ、本実施例3によるポリマは瞬時に成形時の形状に復帰し、優れた形状記憶性を有することが確認できた。

一方、比較例1～4のポリマは、形状記憶性が殆ど発現しなかった。

（以下、余白）

表 1

	ポリマ組成				ポリマ特性			形状記憶性
	PEG 数平均 分子量	（重量%）		光透過率 （%）	融解ピーク 出現温度（℃）	融解熱 （cal/g）		
		PBT	PEG					
実施例 1	3000	35	65	96	39	12	有	
実施例 2	7000	20	80	64	52	18	有	
実施例 3	10000	10	90	43	57	20	有	
比較例 1	600	35	65	97	なし	—	無	
比較例 2	3000	50	50	95	38	2	殆ど無	
比較例 3	7000	50	50	8	50	10	殆ど無	
比較例 4	20000	20	80	12	60	22	殆ど無	

〔発明の効果〕

本発明の形状記憶性樹脂は優れた形状記憶性を有し、従来公知の形状記憶性樹脂と同様、加温によって形状回復性が発現するのみならず、水分との接触で、その機能性が現われるという特異的な性能を有するものである。

また、本発明の樹脂は熱可塑性であり、成形性にも優れているため、成形用樹脂、エラストマ等として、例えばエレクトロニクス、メディカル、自動車関連部品、建築分野等において好適に利用できる。さらに、繊維、布帛、不織布、およびシート等の分野においても、優れた性能を発揮することができる。

特許出願人 東レ株式会社